PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2002-096546

(43)Date of publication of application: 02.04.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00 B41J 2/01

(21)Application number: 2000-288168

(71)Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing:

22.09.2000

(72)Inventor: SUZUKI YUKIHIRO

KANEKO SATOSHI

(54) INK-JET RECORDING MATERIAL AND METHOD FOR MAKING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording material with high photo-like luster, high ink absorbing properties and improved storage properties.

SOLUTION: In the ink-jet recording material in which an ink receiving layer A containing inorganic fine particles or the ink receiving layer A and a top layer B are laminated on a water-resistant substrate, the ink-jet recording material in which at least one of sulfur-containing organic compounds, succharides and dicyandiamide resins is incorporated in the upper layer part of the ink absorbing layer A or the top layer B and a method for preparing it are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出額公開番号 特別2002-96546 (P2002-96546A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) lnt.Cl.7		鐵別記号	P I		テーマコード(参考)	
B41M	5/00	***************************************	B41M 5/00	В	2 C 0 5 6	
	2/01		B41J 3/04	101Y	2H086	

審査請求 未請求 請求項の数12 〇L (全 14 質)

(21)出願番号	特職2000-288168(P2000-288168)	(71)出題人	000005980
			三菱製紙株式会社
(22) (B)M E	平成12年9月22日(2000, 9, 22)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(do) (dos la		(72) 発明者	鈴木 幸浩
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
			製紙株式会社内
		(72)発明者	金子 譽
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
			製紙株式会社内
		Fターム(参	⊫\$) 20056 FC06
			2H086 BA15 BA16 BA31 BA33 BA35
		1	

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料及びその製造方法

(57) 【型約】 【腰蓋】フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及 び保存性が改良されたインクジェット記録材料を提供す 【解決手段】耐水性支持体上に無機微粒子を含有するイ ンク受容層A、又はインク受容層Aと上部層Bを債器し たインクジェット記録材料において、インク吸収層Aの 上層部、又は上部階Bに含イオウ有機化合物、勘類及び ジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有するイ ンクジェット記録材料、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結水性支持体上にインク受容層を有して いるイングジェット記録材料において、該インク受容階 が、無機微能子を合有するインク吸収層(A)からなっ ており、常イオウ保保と合称、離析、及びジンアンジア ミド系樹脂の少なくとも1種の風形分散度が該インク吸 収留Aの上層部が下層がよりも高いことを特徴とするイ ッグジェット記録材料。

【請求項2】 請水性支持体上にインク受容額を有して いるイングジェット記録材料において、基インク受容層 10 が、無機物送子を有するインク吸収層(A)、及び含 イオウ育機化合物、細類、及びジシアンジアミド系機能 の少なくとも1 様を含有する上部層(B) を有すること を特徴とするイングジェット記録材料。

【請求項3】 前記含イサケ標化合物がチェエーテル 系化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合 級、メルカブ・系化合物、スルフィン酸化合物、チオス ルホン酸化合物、及びチオスルフィン酸化合物のかなく とも、組であることを特徴とする請求項1または2に記 級のイングシェント記録材料。

【請求項4】 前記チオエーテル系化合物が硫資原子の 両側に芳春族基が結合した芳香族チオエーデル化合物お よび確實原子の時端にアルキル基を有する脂肪族チオエ ーテル化合物から選択される請求項3に記載のインクジ ェット記録練料。

【請求項5】 前紀テオエーテル系化合物がアミノ基、 アミド基、アンモニウム域、ヒドロキン基、スル本基、 カルボキン基、アミノカルボニル基またはアミノスルホ ニル料の戦水性基を付している計断族テオエーテル化合 物である請求項3または4に記載のインクジェット記録 30 材料。

【請求項6】 前記チオウレア系化合物が下記一般式 (1) で表される構造を分子中に1個以上有する化合物 の少なくとも1種である請求項3に記載のインクジェッ ト記録材料。

[6:1]

一般式(1)

) - c-N

【請求項7】 前記ジスルフィド系化合物が下記一般式 (2) で表される化合物の少なくとも1種である請求項 3に掌載のインクジェット記録材料。

[[62]

一般式 (2)

R-S-S-Ro

[一般死 (2) において、R. 及び休 はそれぞれ、ジス ルフィドの確美原子に結合している淡葉原子または窒素 原子を含む有機化である。この有機配法、ジスルフィド 50 く、シリカ等の音は素顔料を水系パインダーと共に根交

の確放原子に結合している場系原子または要素原子と共 に間換色しくは未配換の 砂芳香葉馬 あるいは関換り脂肪族誌。 配換もしくは未配換の 砂芳香葉馬 あるいは関換もしくは未配換の 形成したものであっても、 ジスルフィドの値質原子に結 合しでいる炭素原子または需素原子に直換合しくは未拠 砂の脂肪旋基、 芳香核基、 徳葉県基またはアミン馬、 ならびにイミノ基、 健素原子、 ヴ塚子塔が場合して希地基 であってもよい。また R.と R. は同一でも異なっていて とよく、結合し取を形成してもよい。また R.と R. の 上記した置換器は、 アルキル-基・アリール基・原来環 基、 アミノ基、 アミ基、 イミノ基、 アンモーウム基、 とドロキシ基、 スルホ基、 カルボキン派、 アミノカルボ

ニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

【締求項8】 新記憶類が単糖額及び少離類の少なくと も1種である請求項1または2に記載のインクジェット 記録材料。

【請求項9】 前記インク受容層の無機微粒子が気相法 シリカである請求項1~8の何れか1項に記載のインク 20 ジェット記録材料。

【請求項10】 前記インク受容層がカチオン性化合物 を含有する請求項1~9の何れか1項に記載のインクジ エット記録材料。

【請求項11】 前記インク吸収層A、及び上部層且を 設けるのに間時継布によることを特徴とする請求項2~ 10の何れか1項に記載のインクジェット記録材料の製 寄方法。

【請求項12】 前記インク吸収層Aに含イオウ有機化 合物、制額及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1 種を含有する水性液を塗布または含浸することを特徴と する請求項1に記載のインクジェット記録材料の製造方 法

【発明の詳細な説明】

[00001]

【分割の届する技術分野】 本分割は、インクジェット記 技材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢 を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改 良されたインクジェット記録材料に関するものである。 「0002]

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と格される支持体上に非品質シリカ等の部等をポリビニルアルコール等の水溶性パインダーからなる多孔質のインク 時間解差設けてなる記録材料が知られている。

【0003】 開えば、特開昭55-51583号、同5 6-157号、明57-107879号、同57-10 7880号、同59-230787号、同62-160 277号、同62-184879号、同62-1833 82号、及び同64-11877号公開等に開示のごと、シリカ空の合作素組骨を表示化イングーと共上机変

1

持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。 【0004】また、特公平3-56552号、特調平2 -188287号、同平10-81064号、同平10 --119423号。同平19-175365号、同平1 0-193776琴、阀10-203006号、同10 -217601号、假平11-20300号。 開平11 -20306号、同平11-34481号公報等公報に は、気相法による合成シリカ微粒子(以降、気相法シリ カと称す)を用いることが開示されている。この気相法 シリカは、一次粒子の平均粒径が数 n m ~ 数十 n m の超 10 た。 微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。 近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々

光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被

環紙(紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂

をラミネートしたもの) やポリエステルフィルム等の耐

水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容器

が冷淡された記録材料が提案されている。 【0005】従来から一般的に用いられてきた紙支持体 は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していた が、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持 20 休は、紙支持体と違ってインクを吸収することができな いため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸 収性が重要であり、インク受容器の空隙率を高める必要 がある。従って、気相法シリカの徐布服を多くし、更 に、気相法シリカに対するパインダーの比率を低減する

必要があった。 【0006】しかしながら気相法シリカのような無機徹 粒子を用いた多孔質記録材料は、印字後の保管中に印字 面像が変色しやすいという問題を有している。即ち、光 による変色や大気中の微量ガスによる変色が生じやす く、特に大気中の微量ガスによる変色はより重要な問題 であった。

【0007】特開昭61-177279号公報には含翠 素複素環メルカプト系化合物を用いる事が記載され、特 間平7-314882号公園にはジチオカルバミン綾、 チオシアン酸等の化合物を、また特闘率8-25796 号公報にはヨード化合物とチオ尿素化合物等を組み合わ せて、大気中の微量ガスによる変色を防止することが記 裁されている。しかし、画像保存性改良効果が十分でな かったり、白地の変色をもたらしたり、さらにはその化 40 合物自体が毒性を有していたりして、十分満足できるも のではなかった。

【0008】特開平1-115677号公報には、ファ イル等の接触物からの添加剤をインク受容層のシリカ粒 子が吸着して黄変するという問題をチオエーテル化合物 の使用によって解決することが記載されているが、大気 中の紛紛ガスによる変色については示されていない。

[00009]

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的 は、フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及び保 50 【0017】(7) 前記ジスルフィド系化合物が下記ー

存性が改良されたインクジェット記録用材料を提供する ことにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 について種々検討した結果、インクジェット記録材料の インク受容層の上層部に含イオウ有機化合物、糖類及び ジシアンジアミド系樹脂の少なくとも 1 種を下層部より も高密度で含有させることにより解決されることを見出 した。即ち、下紀の手段により本発明の目的が達成され

【0011】(1) 謝水性支持体上にインク受容層を有 しているインクジェット記録材料において、該インク受 容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層(A)から なっており、含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアン ジアミド系樹脂の少なくとも1種の間形分濃度が該イン ク吸収層Aの上層部が下層部よりも高いことを特徴とす るインクジェット記録材料。

【0012】(2) 耐水性支持体上にインク受容層を有 しているインクジェット記録材料において、該インク受 容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層(A)、及 び含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系 棚脂の少なくとも1種を含有する上部層(B)を有する ことを終めとするインクジェット記録材料。

【AO13】(3) 前記含イオウ有機化合物がチオエー テル系化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化 合物、メルカプト系化合物、スルフィン酸化合物、チオ スルホン酸化合物、及びチオスルフィン酸化合物の少な くとも1種であることを特徴とする前記1または2に記 減のインクジェット記録材料。

【0014】(4)前記チオエーテル系化合物が遊貨原 子の両側に芳香族基が結合した芳香族チオエーテル化合 物および硫黄原子の両端にアルキル基を有する脂肪族チ オエーテル化合物から選択される前記3に記載のインク ジェット記録材料。

【0015】(5) 前記チオエーテル系化合物がアミノ 益、アミド基、アンモニウム様、ヒドロキシ基、スルホ は、カルボキシは、アミノカルボニル基またはアミノス ルホニル基の親水性基を有している脂肪族チオエーテル 化合物である前記3または4に混載のインクジェット記 **辩材料**.

【0016】(6) 前記チオウレア系化合物が下記一般 式(1)で表される構造を分子中に1個以上有する化台 物の少なくとも1種である前記3に記載のインクジェッ 下記錄材料。

[作3]

--特式(1)

般式(2)で表される化合物の少なくとも1種である前 紀3に記載のインクジェット記録材料。

[4:4]

一般式 (2)

RCS-S-Ro

[一般式(2)において、R.及びR。はそれぞれ、ジス ルフィドの硫菌原子に結合している炭素原子または窒素 原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィド の硫茂原子に結合している炭素原子または窒素原子と共 10 ンダー量は、無機微粒子に対して40強量%以下、好ま に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換 の芳香族誌、あるいは顕換もしくは未置換の複素環基を 形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結 合している炭素原子または窒素原子に顕換もしくは未置 換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基。な らびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基 であってもよい。またR,とR,は間一でも異なっていて もよく、結合して環を形成してもよい。またRiとRzの 上記した関機はは、アルキル基、アリール基、複素環 は、アミノ馬、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、 ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボ ニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置 換球である。〕

- 【0018】(8)前記額類が単糖類及び少糖類の少な くとも1種である前記1または2に記載のインクジェッ 上記録材料。
- 【0019】(9) 前記インク受容層の無機微粒子が気 相注シリカである前記1~8の何れか1項に記載のイン クジェット記録材料。
- 【0020】(10) 前記インク受容層がカチオン性化 30 合物を含有する前記1~9の何れか1項に記載のインク ジェット記録材料。
- 【0021】(11) 前記インク吸収層A、及び上部層 Bを設けるのに前時繁布によることを特徴とする前記! ~10の何れか1項に記載のインクジェット記録材料の 製造方法。
- [0022] (12) 前記インク吸収層Aに含イオウ有 機化合物、総類及びジシアンジアミド系細點の少なくと 4.1 種を含有する水性液を塗布または含没することを特

[0023]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明のインクジェット記録材料は、インク受容層が無 機能粒子を含有させたインク吸収層中で形成された空隙 にインクの主たる景を吸収させるものであり、高いイン ク吸収性を発揮させるためには空隙容量を高める必要か らす特化上には比較的多量の無機微粒子を塗布してい る。インク受容器を2層以上で設ける場合には、上層に は無機数粒子を含有させなくても良く、搬送性や耐ブロ 50 して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素

ッカンが性のために無機又は有機維料を含有させても良

【0024】本発明に用いられる無機微粒子としては、 平均粒径が1μm以下であり、シリカ、アルミナ、炭酸 カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種緻粒子が挙 げられるが、特にシリカが好ましい。インク受容層に は、無機微粒子を8g/m'以上含有するのが好ましく、 10~35p/n の範囲で用いるのがより好ましい。こ しくは35重量%以下であり、特に10~30厘量%が 好ましい。このように親水性パインダーの比率を小さく することによって、インク吸収性は向上するが、印字後 の保存性、特に耐ガス性が低下しやすく、本発明は、こ れらの性能を開時に満足させることを特徴とする。

[0025] 本発明において、無機微粒子は、インク吸 収層A中の主たる割合、すなわちインク吸収器Aの全間 形分に対して無機微粒子を50頭盤%以上、好ましくは 6 0 重量%以上、より好ましくは 6 5 重量%以上含有す

20 ることが好ましい。 【0026】本発明において、無機微粒子を含有させた インク吸収層Aは印字されたインクの主たる割合を吸収 する層であり、主たるインク吸収層である。御ち、印字 されたインクの50重量%以上を吸収する網である。本 発明ではインク受容層がインク吸収層A単層の場合と、 インク吸収層A、及び支持体から離れた側にインク吸収 層Aと同一配合か異なった配合の上部層Bを設ける場合 とがある。上部層Bは単層でも2層以上でも良く、イン ク吸収性を有しても有さなくても良い。尚、インク吸収 関Aが単層の場合の上層部とは、インク吸収網Aの厚さ 方面の中心値より上部の支持体から離れた部分を意味 し、下層部とは中心補より下部の支持体に近い部分を意 既する。上層部、下層部の化合物濃度の評価は断面の環 子顕微鏡観察でのEDAX測定や一定浮み毎に削って成 分分析を行うことで評価される。

【0027】合成シリカには、湿式法によるものと気相 法によるものがある。徽武法シリカとしては、①ケイ酸 ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を 遊して得られるシリカゾル、または♥このシリカゾルを 数とする前記 1 に記載のインケジェット記録材料の製造 40 加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、♥シリカゾル をゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミ クロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合 をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には ◎シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウ ム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主 体とする合成ケイ酸化合物等がある。

> 【0028】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法と **も呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られ** る。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃粧

の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン 等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状 機で使用することができる。気相法シリカは日本アエロ ジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQ Sタイプとして市販されており入手することができる。 【0029】本発明に特に好ましく用いられる気相法シ リカの一次粒子の平均粒径は、30 nm以下が好まし く、より高い光沢を得るためには、15 nm以下が好ま しい。更に好ましくは…次粒子の平均粒径が3~15n m (特に3~10nm) でかつBET法による比表面積 10 が200m/o以上(好ましくは250~500m/ g)のものを用いることである。本発明で云うBET法 とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであ り、吸着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、即ち比 表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒 素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、また は容積の変化から測定する方法が最も多く用いられてい る。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、 Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ば れ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づい 20 て吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛 けて、表面積が得られる。

【0030】本発明において、インク吸収層Aで無機微 粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公 知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が 高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダ ーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当 たっては、親水性パインダーがインクの初期の浸透時に 膨測して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、こ ダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バイン ダーは完全または部分ケン化のボリビニルアルコールま たはカチオン要性ポリビニルアルコールである。

【0031】ポリビニルアルコールの中でも特に好まし いのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化 したものである。平均重合度200~5000のものが 好ましい。

【0032】また、カチオン変性ポリビニルアルコール としては、例えば特開昭61-10483号に記載され ているような、第1~3級アミノ碁や第4級アンモニウ 相 ム基をボリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有 するボリビニルアルコールである。

【0033】本発明は、上記類水性パインダーと共に架 統削 (硬膜剤) を用いることが好ましい。架橋剤の具体 的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒ ドの娘きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルベン タンジオンの如きケトン化合物、ビス (2-クロロエチ ル尿素) -2-ヒドロキシー4, 6-ジクロロ-1,

3, 5トリアジン、米国特許第3, 288, 775号記 載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルス 50

ルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反 応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,73 2,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特 許第3、103、437号記載の如きイソシアナート 類、米国特許第3,017,280号、同2,983, 6.1 1 号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第 3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合 物類、米鋼特許第3、091、537号記載の如きエポ キシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシア ルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン 誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及び ほう酸塩の如き無機架橋削等があり、これらを1種また は2種以上網み合わせて用いることができる。 これらの 中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。 【0034】本発明は、主たるインク吸収器Aに無機衡 粒子、特に気相法シリカを用いた場合でも、チオエーテ ル化合物。チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合 物、メルカプト化合物等の含イオウ有機化合物、簡類、 及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1つをインク 吸収器Aの下層部よりも支持体から遠い側の上層部の方 に高騰度とすることで、インク受容層が2層以上の場合 にはインク吸収層Aよりも上部層Bの方に高濃度で用い ることによって、印字後の保存性を着しく改良するもの である。上部層8が2層以上の場合には上記化合物の設 度が脱上層に高くする方が好ましい。インク吸収層人の みに均一に上記化合物を添加した場合には、活性が高く ガスを吸着しやすい無機微粒子に多く接触するためか上 記化合物は劣化しやすく、良好な耐ガス性効果を得るた めに添加量を増やす必要からインク吸収性が低下しやす の拠点から比較的至温付近で整測性の低い親永性パイン 30 い。本発明ではインク受容層の上層部に上記化合物の激 度を高くすることにより高いインク吸収性を維持しなが ら劣化を押さえ、印字画像の組ガス性を向上させること が可能となる。

> 「nn35] ト部房Bには無機器粒子を用いても用いな くても良く、インケ吸収層Aで使用されるような剔水性 バインダーが使用可能であり、その他、影響性バインダ 一、疎水性パインダー、平均粒径 | μm以上のシリカ、 アルミナ、務化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシ ウムなどの無機顔料、ボリスチレン、ボリプロピレン等 の有機照料も併用可能である。

【0036】本発明のインク吸収層Aの上勝部、上部層 Bに主として用いられるチオエーテル系化合物には、硫 黄原子の両側に芳香族基が結合した芳香族系チオエーテ ル化合物 (下記の化5~化7)、確黄原子を挟んだ再端 にアルキル基 (好ましくは炭素数4以上) を有する脂肪 族系チオエーテル化合物 (下記の化8~化9) 等があ 3.

[0037] [[0.5]

【0042】本発明では特に親水性基を有する脂肪族チ 30 オエーテル化合物が好ましく、下記一般式(3)で表さ れる化合物が挙げられる。 [0043]

(R:Coアルキル)

[[] 10] 一般式 (3)

R1-(S-R3)m-S-R2

【0044】一般式(3)において、R.及びR.はそれ ぞわ細方に、水素原子、アルキル基を表し、R. とR:は 間一でも異なっていてもよく、結合して環を形成しても 40 よい。またR、とR、の少なくとも一方は、アミノ桂、ア ミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カ ルボキシ紅、アミノカルボニル暴またはアミノスルホニ ル基等の網水性基で顕換されたアルキル基である。R: は消換されていてもよく、場合によっては酸素原子を有 するアルキレン基を表す。mは0~10の整数を表し、 mが1以上の場合R. に結合する少なくとも1つの硫黄 原字はスルホニル基であってもよい。

【0045】 一般式 (3) の特に好ましい化合物は、R 、及びR:の両方が置換器として上述したアミノ基、アミ 50

ド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カル ポキシ妹、アミノカルボニル挑またはアミノスルホニル **基の銀水性基を有するアルキル基の化合物である。以下** に一般式(3)の化合物の具体例(下記の化11、化1 2) を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものでは ない。

	[0046]	
	(代11)	HO(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ OH
0	(2)	CH-SCH-CHCOOH

NH (3) HO(CH₂)₂S(CH₂)₂N(CH₃)₂

(4) HO(CH₂)₂S(CH₂)₂OH

CHSS(CH);CH(NH;)COOH (5)

(6) HO(CH₂)₂SCH₂S(CH₂)₂OH

HO(CH2)2S(CH2)2S(CH2)2OH (7)

> HO(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂OH CHUSICHI/SCHICHOHOHOHOH

ноосснысные вснысоон (10)

(11)

HO(CH₂)₂S(CH₂)₂SO₂(CH₂)₂S(CH₂)₂OH HO(C(1)3S(CH2)2S(CH2)3OH

(13)(14) ноосснасньсоон

HOOCCH₂S(CH₂)₃SCH₂COOH (15) ноосснья(снь)28Сн2СООН

[0047] [化12]

(8)

(9)

(12)

(16)

(7)

- (17) HO(CH₂I₂S(CH₂)₄S(CH₂)₂OH
- HO(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂OH (18)
- HOOC(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂COOH (19)
- (20) HOOC(CH2)2S(CH2)S(CH2)2COOH
- (HO(CH₂)₂S(CH₂)₂)₂O (21)
- (22)H-NCO(CH)-S(CH)-S(CH)-CONH-
- HOOC(CH₂)₂S(CH₂)₂COOH (23)
- (HOCH-CHOHCH-SCH-)> (24)
- HOOC(CH₂)₂S(CH₂)₃S(CH₂)₂COOH (25)
- C2H5S(CH2)2S(CH2)2NHCO(CH2)2COOH (26)
- HO(CH₂)₃S(CH₂)₂O(CH₂)₃O(CH₂)₂S(CH₂)₂OH (27)
- HO(CH₂)₆S(CH₂)₅S(CH₂)₈OH (28)

【0048】本発明では、チオウレア系化合物が前記… 般式 (1) で表される構造を分子中に 1 側以上有する化 合物が好ましい。具体的には、チオウレア、Nーメチル チオウレア、N-アセチルチオウレア。1,3-ジフェ 20 ニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチ オウレア、4ーメチルチオセミカルバジド。1、3ービ ス (ヒドロキシメチル) -2 (3H) ベンズイミダゾー ルチオン、6ーヒドロキシー1ーフェニルー3、4ージ ヒドロビリミジンー2(1日)ーチオン、1ーアリルー 2ーチオウレア、1,3ージメチルー2ーチオウレア、 1. 3-ジエチルー2-チオウレア、エチレンチオウレ ア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2 ーチオヒダントイン、チオセミカルパジド等が挙げられ

り、特に D1. - a - リボ酸、4、4' - ジチオジモルフ オリン、4,4'ージチオジブタン機が好ましい。 【0050】本発明で用いられるメルカプト化合物は、 チオサリチル酸系等や含窒素複素環化合物が好ましく、 例えば、2-メルカプトピリジン、3-ヒドロキシー2 ーメルカプトピリジン、2ーメルカプトベンズイミダゾ ール、2ーメルカプトイミダゾール、2ーメルカプトピ リミジン及びそれらの誘導体等が挙げられる。 【0051】 本発明で用いられるスルフィン酸化合物、 チオスルホン酸化合物、チオスルフィン酸化合物の具体 例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0049】本発明では、ジスルフィド系化合物が前沿

一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種であ

[0052] [(4.1.3]

12 (A-1) (A-7) (AH) (4-9) (A-10) 10 [0053] [K14] (6-2) HC-(")-5026-(" (3-4) (8-5) (8-11) (9-12) C SOSON -SOIS(CIE)(SSO)-()-CH [0054] 【化15】 (C-1) 30 (C-3) C2H6SOSK (C - 4)

【0055】本発明の精順としては、例えば、Dーグル コース、ローリボース、マルトース、セロビオース、メ 40 リビオース、ゲンチオピオース、Dーグルコサミン、D ーキシロース、Dーガラクトース、ラクトース、ビシア ノース、ツラノース、ゲンチアノース、ルチノース、し ーキシロース、Lーソルボース、Dーマニトール、トレ ハロース、Dーフルクトース、スクロース、ラフィノー ス、スタキオース等の単糖類、少額類が挙げられる。少 期間はオリゴ糖とも呼ばれ、二階から十五糖までの重合 度の糖質を言う。溺光性、耐ガス性改良の効果からより 好ましくはDーグルコース、ラクトース、Dーリボー ス、マルトース、トレハロース等の適定基を有する選定

(C-5) H₂C-4

50 糖が選択される。

13

【0056】本発明に用いられるジシアンジアミド系樹 脂としては、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミ ン縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物等が挙げ られ、分子類は10,000以下、好ましくは5.00 O以下であることが好ましい。これらの樹脂は例えば日 華化学からネオフィックスRP-70Y、里田化工から ジェットフィックス20、三洋化成からサンフィックス 7.0 日本カーバイドからニカフロックD1000、里 田化工からジェットフィックス 105の商品名で入手す ることができる。

【0057】上記含イオウ有機化合物、糖類及びジシア ンジアミド系樹脂のインク受容層中における含有層は、 -般的には0.1~8g/nであり、0.2~5g/n がより好ましい。上紀化合物が0.1g/m'より少ない と耐ガス性等の効果が得られにくく、8g/s より多い とインク吸収性が低下しやすく、コストも高くなり好ま しくない。上記化合物のうちで異種を組み合わせて用い ることで副量を単独で用いるよりも画像保存性に有効な 期間を延ばすことが可能となり好ましい。特に含イオウ 有機化合物と創類、含イオウ有機化合物とジシアンジア 20 ミド系樹脂の組み合わせが好ましい。尚、インク吸収層 Aの下層、及びインク受容額が2層以上の場合のインク 吸収層Aには上記化合物は実質的には含有されなくても よいが、上層部や上部層Bから浸透する場合やインク吸 取性が低下しない範囲で添加することも可能である。 [0058] インク吸収層Aの塗布量は、6~40g/ g が一般的であり、上部層Bの旅布景は0.1~10g

【0059】本発明におけるインク吸収層Aにはカチオ ン母化会物を含むさせるのが好ましい。インク吸収層A 30 の上層部又は上部層Bに含イオウ有機化合物、細類及び ジシアンジアミド系協能の少なくとも1種を用い、イン **カ聯収粉にカチオン性化合物を用いることによって、更** に面像保存性が改良される。

/π が一般的である。

【0060】カチオン性化合物としては、例えばカチオ ン性ポリマーや水溶性金脳化合物が挙げられる。カチオ ン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジア リルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合 物、特牌昭59-20696号。周59-33176 間60-11389号、間60-49990号、同60 -83882号、 間60-109894号、 間62-1 98493号、同63-49478号、同63-115 71号、同6-234268号、同7-125411 号、詞10-193776号公報等に記載された1~3 級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが 好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子*

> IA1 (OH) C1 1. (AI (OH) al aAICI.

* 揺は、5、000以上が好ましく、更に5。000~1 0万程度が好ましい。

「ロロ6」】これらのカチオン性ポリマーの使用量は無 機微粒子に対して1~10重量%、好ましくは2~7重 量%である。

【0062】本発明に用いられる水溶性金属化合物とし て、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウ ム、パリウム、マンガン、銀、コバルト、ニッケル、ア ルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネ 10 シウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の 水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシ ウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウ ム、酢酸パリウム、硫酸パリウム、リン酸パリウム、塩 化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫 酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化ア ンモニウム鋼 (11) 二水和物、硫酸餅、塩化コパルト、 チオシアン酸コパルト、硫酸コパルト、硫酸ニッケル六 水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和 物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニ ッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウ ム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝 酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、 臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫 酸第二款、臭化亚鉛、塩化亚鉛、硝酸亚鉛六水和物、硫 砂亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸 化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウ ム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化 マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和 物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウ ムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タン

4. 酸n水和物等が挙げられる。 【0063】本辞明において、特に水溶性アルミニウム 化合物あるいは周期表すA族元素を含む水溶性化合物が 好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩 としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アル ミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等 が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチ オンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合 40 物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物

グストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドり

が好ましい。 【0064】前記!塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物 とは、主成分が下記の一般式4、5叉は6で示され、例 AM [A1. (OH) =] . [A1. (OH) =] . [Ala (OH) *] , [Ala (OH) *) , \$ のような塩基性で高分子の多核総合イオンを安定に含ん

[0065] 一般式4

---約式5

でいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

A1. (OH) . C.1 see $0 \le m \le 3 \text{ n}$

一般式6 酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸 三ナトリウム、または園アルカリとして、酢酸ナトリウ

[0066] これらのものは多木化学(株) よりポリ塩 化アルミニウム (PAC) の名で水処理剤として、浅田 化学(株) よりポリ水酸化アルミニウム (Paho) の 名で、また、(株)理研グリーンよりビュラケムWTの 名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市 されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本 発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、 p月が不適当に低い物もあり、その場合は適宜p月を調 流して用いることも可能である。

15

ム等の場骸のアルカリ金属塩が用いられる。 【0072】本発明のインク吸収器Aには、更に皮膜の **職弱性を改良するために各種油道を含有することができ** る。そのような油灘としては室温における水に対する溶 解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例 えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリク 10 レジルホスフェート、シリコンオイル等)や重合体粒子 (例えば、スチレン、プチルアクリレート、ジビニルベ ンゼン、プチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタ クリレート等の組合性モノマーを一種以上重合させた粒 子) を含有させることができる。そのような油源は好ま しくは親水性パインダーに対して10~50無量%の範

囲で用いることができる。

[0067] 本発明に用いられる周期表4A族元素を含 む水溶性化合物は水溶性で有れば特に細胞はないがチタ ンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。 例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、 確能チャンが、 ジルコニウムを含む水溶性化合物として は酢糖ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジ ルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコ ニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウ ム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウ ム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム 20 化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適 当に低い物もあり。その場合は適宜pHを調節して用い ることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温 常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。 [0068] 本発明において、上記水溶性の金属化合物 のインケ吸収緩中の含有量は、無機微粒子に対してり、 1~10重綴%が好ましく、更に好ましくは1~5重量

【0073】本発明において、インク吸収階Aに界面活 性額を添加することができる。用いられる界面活性剤は アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のい ずれのタイプでもよく、また紙分子のものでも高分子の ものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をイン ク吸収層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を 組み合わせて使用する場合は、アニオン系のものとカチ オン系のものとを組み合わせて用いることは好ましくな い。界面活性剤の添加盤はインク吸収層人を構成するバ インダー100gに対して0.001~5gが好まし く、より好ましくは0.01~3gである。

【0069】上記したカチオン性化合物は2種以上を併 用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水 30 溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

[0074] 本発明において、インク吸収層Aには関 に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線 吸収剤、酸化助止剤、翻料の分散剤、消泡剤、レベリン グ剤 防霧剤、備光増白剤、粘度安定剤、p H 調節剤な どの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0070】本発明において、インク受容別を構成す る、無機微粒子を含有するインク吸収的A、又はインク 吸収層Aと上部層Bの膜面pHが2~6であることが好 ましく、特に3~5が好ましい。上記したインク吸収層 A又は上部間Bで含イオウ有機化合物、制質及びジシア ンジアミド系樹脂の少なくとも1種を用い、膜面 p H の 好ましい範囲とを組み合わせることによって更に保存性 が向上する。インク受容器の膜面pHは、J、TAPP 1.4Fパルプ試験方法NO. 4.9に記載の方法に従って、 装留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

[0075] 本発明に用いられる樹水性支持体として は、ポリエチレンテレフタレート等のボリエステル樹 **順、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル** 樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイ ミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂 フィルム、及び紙の調面にポリオレフィン樹脂をラミネ ートした機能被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる 40 耐水性支持体の解みは、約50~300 μ m程度が好ま LIV

【0071】インク吸収層A、又はインク吸収層Aと上 総関Rのn Hは、塗布液の段階で調整するのが好ましい が、途布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHと は必ずしも一致しないため、途东液と膜面pHとの関係 を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pH にするために必要である。密布液のpHは、酸またはア ルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩 酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、カエン酸、 コハケ酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水 50 染料等の添加剤が配合される。

【0076】本発明において好ましく用いられる樹脂被 **複紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いら** れている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真 用支結体に用いられているような平滑な原紙が好まし い。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パ ルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用 いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサ イズ剤、紙力増加剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剂、